

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-39229

(43)公開日 平成5年(1993)2月19日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 7 C 13/28		8619-4H		
B 0 1 J 31/14				
31/38				
C 0 7 C 2/30				
13/32		8619-4H		

審査請求 未請求 請求項の数 4(全 11 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願平3-216243	(71)出願人	000183646 出光興産株式会社 東京都千代田区丸の内3丁目1番1号
(22)出願日	平成3年(1991)8月2日	(72)発明者	門井 泰憲 千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地 出光興産株式会社内
		(72)発明者	前澤 浩士 千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地 出光興産株式会社内
		(72)発明者	松本 淳一 千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地 出光興産株式会社内
		(74)代理人	弁理士 渡辺 喜平 (外1名)

(54)【発明の名称】 α -オレフィン二量体の製造方法

(57)【要約】 (修正有)

【目的】 トラクションオイル、合成潤滑油、化粧品基材やそれらの中間体、あるいは重合用単量体等として有用な環状炭化水素基を有する α -オレフィンの二量体を効率良く製造する。

【構成】 一般式 [X] $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{Ra}) - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{Ra}$

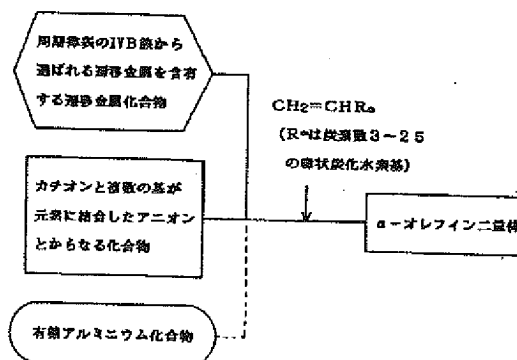
(R*は炭素数3~25の環状炭化水素基を示す。)で表わされる α -オレフィン二量体を、一般式 [Y] $\text{C}_n\text{H}_2 = \text{CHRa}$

で表わされる α -オレフィンの二量化により製造するにあたり、下記化合物(A)及び(B)を主成分とする触媒又は下記化合物(A)、(B)及び(C)を主成分とする触媒を用いて反応を行なう。

(A) 周期律表のIVB族から選ばれる遷移金属を含有する遷移金属化合物

(B) カチオンと複数の基が元素に結合したアニオンとからなる化合物

(C) 有機アルミニウム化合物



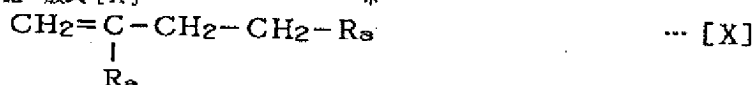
Interference 105,362

Dow Exhibit
1026

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記一般式 [X]

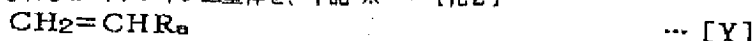
*【化1】



(式 [X] 中、R^aは炭素数3～25の環状炭化水素基を示す。) で表わされるα-オレフィン二量体を、下記 ※

※一般式 [Y]

【化2】

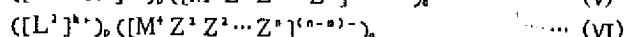
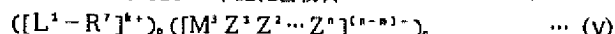


(式 [Y] 中、R^aは一般式 [X] と同じものを示す。) で表わされるα-オレフィンの二量化により製造するにあたり、上記α-オレフィンの二量化反応を、下記化合物 (A) 及び (B) を主成分とする触媒を用いて行なうことを特徴とするα-オレフィン二量体の製造方法。

(A) 周期律表のIVB族から選ばれる遷移金属を含有する遷移金属化合物

(B) カチオンと複数の基が元素に結合したアニオンとからなる化合物

【請求項2】 請求項1記載の一般式 [X] で表わされるα-オレフィン二量体を、請求項1記載の一般式 [Y] で表わされるα-オレフィンの二量化により製造するにあたり、上記α-オレフィンの二量化反応を、請求項1記載の化合物 (A) 及び (B) 並びに下記化合物★



(但し、L¹ はM¹, R^aR^bM^c, R¹, C, R¹¹R¹²R¹³R¹⁴N又はR¹¹R¹²R¹³R¹⁴Sである)

[(V), (VI) 式中、L¹ はルイス塩基、M¹及びM^cはそれぞれ周期律表のVB族、VIB族、VIIB族、VIII族、IB族、IIB族、IIIA族、IVA族及びVA族から選ばれる元素、M^b及びM^cはそれぞれ周期律表のIIIB族、IVB族、VB族、VIB族、VIIB族、VIII族、IA族、IB族、IIA族、IIB族及びVIIA族から選ばれる元素、Z¹～Z^qはそれぞれ水素原子、ジアルキルアミノ基、炭素数1～20のアルコキシ基、炭素数6～20のアリールオキシ基、炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～20のアリール基、アルキルアリール基、アリールアルキル基、炭素数1～20のハロゲン置換炭化水素基、炭素数1～20のアシルオキシ基、有機メタロイド基又はハロゲン原子を示し、Z¹～Z^qはその2以上が互いに結合して環を形成していてもよい。R¹は水素原子、炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～20のアリール基、アルキルアリール基又はアリールアルキル基を示し、R^a及びR^bはそれぞれシクロペンタジエニル基、置換シクロペンタジエニル基、インデニル基又はフルオレニル基、R¹は炭素数1～20のアルキル基、アリール基、アルキルアリール基又はアリールアルキル基を示す。R¹¹～R¹⁴はそれぞれ水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～20のアリール基、アルキルアリール基、アリールアルキル基、

★ (C) を主成分とする触媒を用いて行なうことを特徴とするα-オレフィン二量体の製造方法。

(C) 有機アルミニウム化合物

【請求項3】 化合物 (B) として、周期律表のIIIB族、IVB族、VB族、VIB族、VIIB族、VIII族、IA族、IB族、IIA族、IIB族及びVIIA族から選ばれる元素を含むカチオンと、複数の基が周期律表のVB族、VIB族、VIIB族、VIII族、IB族、IIB族、IIIA族、IVA族及びVA族から選ばれる元素に結合したアニオンとからなる化合物を用いる請求項1又は2記載のα-オレフィン二量体の製造方法。

【請求項4】 化合物 (B) として、下記式 (V) あるいは (VI) で表わされる化合物を用いる請求項1、2又は3記載のα-オレフィン二量体の製造方法。

置換アルキル基又は有機メタロイド基を示す。mはM¹, M^cの原子価で1～7の整数、nは2～8の整数、kは[L¹-R¹], [L¹] のイオン価数で1～7の整数、pは1以上の整数、q = (p × k) / (n - m) である。]

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、トラクションオイル、合成潤滑油、化粧品基材やそれらの中間体、あるいは重合用単量体等として有用なα-オレフィン二量体の効率的な製造方法に関する。

【0002】

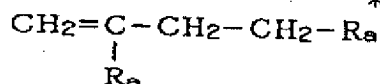
【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】 環状炭化水素基を有するα-オレフィンの二量体は、トラクションオイル、合成潤滑油、化粧品基材やそれらの中間体、あるいは重合用単量体等として有用であると考えられてきたが、そのような二量体の合成例は報告されていなかった。これに対し、本出願人は、環状炭化水素基を有するα-オレフィンの新規二量体及びその製造方法を先に提案した(特願平2-174676号)。上記製造方法は、遷移金属化合物とアルミノキサンとからなる触媒を用いて高級オレフィンを二量化するものである。

【0003】 ところで、α-オレフィンの重合用触媒としては、遷移金属化合物とアルミノキサンとを含有するカミンスキー系触媒が有効であることが知られている。

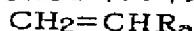
また、カチオン性の遷移金属錯体によるオレフィンの重合については、下記(1)～(3)に示すように多数の報告がなされている。即ち、

(1) Nattaらは、チタノセンジクロライド/トリエチルアルミニウムを触媒としたエチレンの重合を報告している(J. Polymer Sci., 26, 120(1964))。また、Breslowらは、チタノセンジクロライド/ジメチルアルミニウムクロライド触媒によるエチレンの重合を報告している(J. Am. Chem. Soc., 79, 5072(1957))。さらに、Dyachkovskiiらは、チタノセンジクロライド/ジメチルアルミニウムクロライド触媒によるエチレンの重合活性は、チタノセンモノメチルカチオンによるものであることを示唆している(J. Polymer Sci., 16, 2333(1967))。

【0004】(2) Jordanらは、ジルコノセンジメチルとテトラフェニル硼酸銀との反応により、[ビスシクロペンタジエニルジルコニウムメチル(テトラヒドロフラン)] [テトラフェニル硼酸]を合成、単離するとともに、それによるエチレンの重合を報告している(J. Am. Chem. Soc., 108, 7410(1986))。また、彼らは、ジルコノセンジベンジルとテトラフェニル硼酸フェロセニウムとの反応により、[ビスシクロペンタジエニルジルコニウムベンジル(テトラヒドロフラン)] [テトラフェニル硼酸]を合成、単離している(J. Am. Chem. Soc., 109, 4111(1987))。



(式[X]中、R'は炭素数3～25の環状炭化水素基を示す。)で表わされるα-オレフィン二量体を、下記

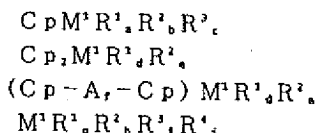


(式[Y]中、R'は一般式[X]と同じものを示す。)で表わされるα-オレフィンの二量化により製造するにあたり、上記α-オレフィンの二量化反応を、下記化合物(A)及び(B)を主成分とする触媒又は下記化合物(A)、(B)及び(C)を主成分とする触媒を用いて行なうことを特徴とするα-オレフィン二量体の製造方法を提供する。

(A) 周期律表のIVB族から選ばれる遷移金属を含有する遷移金属化合物

(B) カチオンと複数の基が元素に結合したアニオンとからなる化合物

(C) 有機アルミニウム化合物



[(I)～(IV)式中、M¹はTi、Zr又はHf原子を示し、Cpはシクロペンタジエニル基、置換シクロペンタジエニル基、インデニル基、置換インデニル基、テトラヒドロインデニル基、置換テトラヒドロインデニル

【0005】(3) Turnerらは、テトラフェニル硼酸トリエチルアンモニウム、テトラトリル硼酸トリエチルアンモニウム、テトラ(ペンタフルオロフェニル)硼酸トリエチルアンモニウムなどの特定のアミンを含有した硼素錯体と、メタロセン化合物とを触媒としたα-オレフィンの重合方法を提案している(特表平1-502036号公報)。

【0006】しかし、これら(1)～(3)の方法で用いる触媒は、重合活性が極めて低い上、これらの方法の適用はα-オレフィンの単独重合、共重合に限定されており、α-オレフィンの二量化への展開は全くなされていない。また、特開昭63-51340号公報には、ジルコノセンとアルミノキサンとからなる触媒を用いてα-オレフィンを二量化する方法が開示されているが、この触媒は重合活性が低く、製造効率が低いため、工業的に利用することは困難である。本発明は、上記事情に鑑みなされたもので、環状炭化水素基を有するα-オレフィンの二量体を効率良く製造することが可能な方法を提供することを目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段及び作用】本発明は、上記目的を達成するため、下記一般式[X]

【化3】

… [X]

※一般式[Y]

【化4】

… [Y]

★【0008】以下、本発明につき更に詳しく説明する。

図1に本発明製造方法のフローチャートを示す。本発明において、化合物(A)としては、周期律表のIVB族から選ばれる遷移金属、すなわちチタニウム(Ti)、ジルコニウム(Zr)又はハフニウム(Hf)を含有する化合物であればいずれのものでも使用できるが、特に下記一般式(I)、(II)又は(III)で示されるシクロペンタジエニル化合物又はこれらの誘導体あるいは下記一般式(IV)で示される化合物又はこれらの誘導体が好適である。

【0009】

… (I)

… (II)

… (III)

… (IV)

基、フルオレニル基又は置換フルオレニル基を示す。R¹、R²、R³及びR⁴はそれぞれ水素原子、酸素原子、ハロゲン原子、炭素数1～20のアルキル基、炭素数1～20のアルコキシ基、炭素数6～20のアリール基、

アルキルアリール基若しくはアリールアルキル基、炭素数1~20のアシルオキシ基、アリール基、置換アリール基、アセチルアセトナート基、置換アセチルアセトナート基、けい素原子を含む置換基、あるいはカルボニル、酸素分子、窒素分子、ルイス塩基、鎖状不飽和炭化水素又は環状不飽和炭化水素等の配位子を示し、Aは共有結合による架橋を示す。a、b及びcはそれぞれ0~3の整数、d及びeはそれぞれ0~2の整数、fは0~6の整数、g、h、i及びjはそれぞれ0~4の整数を示す。R¹、R²、R³及びR⁴はその二つ以上が互いに結合して環を形成していてもよい。上記Cpが置換基を有する場合には、当該置換基は炭素数1~20のアルキル基が好ましい。(II)式及び(III)式において、2つのCpは同一のものであってもよく、互いに異なるものであってもよい。]

【0010】上記(I)~(III)式における置換シクロペンタジエニル基としては、例えば、メチルシクロペンタジエニル基、エチルシクロペンタジエニル基、イソプロピルシクロペンタジエニル基、1,2-ジメチルシクロペンタジエニル基、テトラメチルシクロペンタジエニル基、1,3-ジメチルシクロペンタジエニル基、1,2,3-トリメチルシクロペンタジエニル基、1,2,4-トリメチルシクロペンタジエニル基、ペンタメチルシクロペンタジエニル基、トリメチルシリルシクロペンタジエニル基などが挙げられる。

【0011】R¹~R⁴の具体例としては、例えば、ハロゲン原子としてフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子；炭素数1~20のアルキル基としてメチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、t-ブチル基、イソブチル基、オクチル基、2-エチルヘキシル基；炭素数1~20のアルコキシ基としてメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基、フェノキシ基；炭素数6~20のアリール基、アルキルアリール基若しくはアリールアルキル基としてフェニル基、トリル基、キシリル基、ベンジル基；炭素数1~20のアシルオキシ基としてヘプタデシルカルボニルオキシ基；けい素原子を含む置換基としてトリメチルシリル基、(トリメチルシリル)メチル基；ルイス塩基としてジメチルエーテル、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン等のエーテル類、テトラヒドロチオフェン等のチオエーテル類、エチルベンゾエート等のエステル類、アセトニトリル、ベンゾニトリル等のニトリル類、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリブチルアミン、N、N-ジメチルアニリン、ピリジン、2,2'-ビピリジン、フェナントリン等のアミン類、トリエチルホスフィン、トリフェニルホスフィン等のホスフィン類；鎖状不飽和炭化水素としてエチレン、プロピレン、ブタジエン、1-ペンテン、イソブレン、ペンタジエン、1-ヘキセン及びこれらの誘導体；環状不飽和炭化水素としてベンゼン、トルエン、キシレン、シクロヘプタトリ

エン、シクロオクタジエン、シクロオクタトリエン、シクロオクタテトラエン及びこれらの誘導体などが挙げられる。Aの共有結合による架橋としては、例えばメチレン架橋、ジメチルメチレン架橋、エチレン架橋、ジメチルシリレン架橋、ジメチルゲルミレン架橋、ジメチルスタニレン架橋等が挙げられる。

【0012】このような化合物として、例えば下記のもの及びこれら化合物のジルコニウムをチタニウム又はハフニウムで置換した化合物が挙げられる。

(I) 式の化合物

(ペンタメチルシクロペンタジエニル)トリメチルジルコニウム、(ペンタメチルシクロペンタジエニル)トリフェニルジルコニウム、(ペンタメチルシクロペンタジエニル)トリベンジルジルコニウム、(ペンタメチルシクロペンタジエニル)トリクロロジルコニウム、(ペンタメチルシクロペンタジエニル)トリメチルジルコニウム、(シクロペンタジエニル)トリメチルジルコニウム、(シクロペンタジエニル)トリフェニルジルコニウム、(シクロペンタジエニル)トリベンジルジルコニウム、(シクロペンタジエニル)トリクロロジルコニウム、(シクロペンタジエニル)トリブチルジルコニウム、(シクロペンタジエニル)トリメトキシジルコニウム、(メチルシクロペンタジエニル)トリメチルジルコニウム、(メチルシクロペンタジエニル)トリフェニルジルコニウム、(メチルシクロペンタジエニル)トリベンジルジルコニウム、(メチルシクロペンタジエニル)トリクロロジルコニウム、(テトラメチルシクロペンタジエニル)トリクロロジルコニウム、(ジメチルシクロペンタジエニル)トリクロロジルコニウム、(トリメチルシクロペンタジエニル)トリクロロジルコニウム、(トリメチルシリルシクロペンタジエニル)トリメチルジルコニウム、(シクロペンタジエニル)ジメチル(メトキシ)ジルコニウム、(メチルシクロペンタジエニル)ジメチル(メトキシ)ジルコニウム、

【0013】(II) 式の化合物

ビス(シクロペンタジエニル)ジメチルジルコニウム、ビス(シクロペンタジエニル)ジフェニルジルコニウム、ビス(シクロペンタジエニル)ジエチルジルコニウム、ビス(シクロペンタジエニル)ジベンジルジルコニウム、ビス(シクロペンタジエニル)ジメトキシジルコニウム、ビス(シクロペンタジエニル)ジクロロジルコニウム、ビス(シクロペンタジエニル)ジヒドリドジルコニウム、ビス(シクロペンタジエニル)モノクロロモノヒドリドジルコニウム、ビス(メチルシクロペンタジエニル)ジメチルジルコニウム、ビス(メチルシクロペンタジエニル)ジクロロジルコニウム、ビス(ペンタメチルシクロペンタジエニル)ジメチルジルコニウム、ビス(ペンタメチルシクロペンタジエニル)ジクロロジルコニウム、ビス(メチルシクロペンタジエニル)ジベン

エニル) ジベンジルジルコニウム、ビス (ペンタメチルシクロペンタジエニル) クロロメチルジルコニウム、ビス (ペンタメチルシクロペンタジエニル) ヒドリドメチルジルコニウム、(シクロペンタジエニル) (ペンタメチルシクロペンタジエニル) ジクロロジルコニウム、

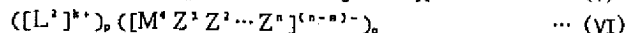
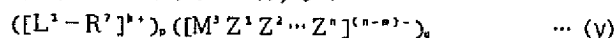
【0014】(III) 式の化合物

エチレンビス (インデニル) ジメチルジルコニウム、エチレンビス (インデニル) ジクロロジルコニウム、エチレンビス (テトラヒドロインデニル) ジメチルジルコニウム、エチレンビス (テトラヒドロインデニル) ジクロロジルコニウム、ジメチルシリレンビス (シクロペンタジエニル) ジメチルジルコニウム、ジメチルシリレンビス (シクロペンタジエニル) ジクロロジルコニウム、イソプロピル (シクロペンタジエニル) (9-フルオレニル) ジメチルジルコニウム、イソプロピル (シクロペンタジエニル) (9-フルオレニル) ジクロロジルコニウム、[フェニル (メチル) メチレン] (9-フルオレニル) (シクロペンタジエニル) ジメチルジルコニウム、ジフェニルメチレン (シクロペンタジエニル) (9-フルオレニル) ジメチルジルコニウム、エチリデン (9-フルオレニル) (シクロペンタジエニル) ジメチルジルコニウム、シクロヘキシル (9-フルオレニル) (シクロペンタジエニル) ジメチルジルコニウム、シクロペンチル (9-フルオレニル) (シクロペンタジエニル) ジ*

*メチルジルコニウム、シクロブチル (9-フルオレニル) (シクロペンタジエニル) ジメチルジルコニウム、ジメチルシリレン (9-フルオレニル) (シクロペンタジエニル) ジメチルジルコニウム、ジメチルシリレンビス (2, 3, 5-トリメチルシクロペンタジエニル) ジクロロジルコニウム、ジメチルシリレンビス (2, 3, 5-トリメチルシクロペンタジエニル) ジメチルジルコニウム、

【0015】また、上記一般式 (I), (II), (III) で示されるシクロペンタジエニル化合物以外のものも効果を損なうものではない。そのような化合物の例としては前記 (IV) 式の化合物が挙げられ、例えばテトラベンジルジルコニウム、ビス (2, 5-ジ-*t*-ブチルフェノキシ) ジメチルジルコニウム、ジクロロジルコニウムビス (アセチルアセトナート) などのアルキル基及び/又はアルコキシ基を持つチタニウム化合物、ジルコニウム化合物、ハフニウム化合物が挙げられる。化合物 (A) として、特に好ましいのはジルコニウム化合物で、中でもビス (シクロペンタジエニル) ジルコニウム化合物である。

【0016】化合物 (B) としては、必ずしも制限されないが、下記式 (V) あるいは (VI) で示される化合物を好適に使用することができる。



(但し、 L^1 は M^1 , $R^1 R^2 M^1$, R^2 , C, $R^{11} R^{12} R^{13} R^{14} N$ 又は $R^{11} R^{12} R^{13} S$ である)

〔(V), (VI) 式中、 L^1 はルイス塩基、 M^1 及び M^2 はそれぞれ周期律表のVB族、VIB族、VIIB族、VIII族、IB族、IIB族、IIIA族、IVA族及びVA族から選ばれる元素、 M^1 及び M^2 はそれぞれ周期律表のIIIB族、IVB族、VB族、VIB族、VIIB族、VIII族、IA族、IB族、IIA族、IIB族及びVIIA族から選ばれる元素、 $Z^1 \sim Z^n$ はそれぞれ水素原子、ジアルキルアミノ基、炭素数1~20のアルコキシ基、炭素数6~20のアリールオキシ基、炭素数1~20のアルキル基、炭素数6~20のアリール基、アルキルアリール基、アリールアルキル基、炭素数1~20のハロゲン置換炭化水素基、炭素数1~20のアシルオキシ基、有機メタロイド基又はハロゲン原子を示し、 $Z^1 \sim Z^n$ はその2以上が互いに結合して環を形成していてもよい。 R^1 は水素原子、炭素数1~20のアルキル基、炭素数6~20のアリール基、アルキルアリール基又はアリールアルキル基を示し、 R^2 及び R^3 はそれぞれシクロペンタジエニル基、置換シクロペンタジエニル基、インデニル基又はフルオレニル基、 R^{11} は炭素数1~20のアルキル基、アリール基、アルキルアリール基又はアリールアルキル基を示す。 $R^{11} \sim R^{17}$ はそれぞれ水素原子、ハロゲン原子、炭素数1~20のアルキル基、炭素数6~20のア

リール基、アルキルアリール基、アリールアルキル基、置換アルキル基又は有機メタロイド基を示す。 m は M^1 , M^2 の原子価で1~7の整数、 n は2~8の整数、 k は $[L^1-R^1]$, $[L^2]$ のイオン価数で1~7の整数、 p は1以上の整数、 $q = (p \times k) / (n-m)$ である。]

【0017】上記ルイス塩基の具体例としては、アンモニア、メチルアミン、アニリン、ジメチルアミン、ジエチルアミン、*N*-メチルアニリン、ジフェニルアミン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリ-*n*-ブチルアミン、*N*, *N*-ジメチルアニリン、メチルジフェニルアミン、ピリジン、*p*-ブロモ-*N*, *N*-ジメチルアニリン、*p*-ニトロ-*N*, *N*-ジメチルアニリン等のアミン類、トリエチルフォスフィン、トリフェニルフォスフィン、ジフェニルフォスフィン等のフォスフィン類、ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、テトラヒドロラン、ジオキサン等のエーテル類、ジエチルチオエーテル、テトラヒドロチオフェン等のチオエーテル類、エチルベンゾート等のエステル類等が挙げられる。 M^1 及び M^2 の具体例としてはB, Al, Si, P, As, Sb等、 M^1 の具体例としてはLi, Na, Ag, Cu, Br, I, 1, 等、 M^2 の具体例としてはMn, Fe, Co, Ni, Zn等が挙げられる。

【0018】 $Z^1 \sim Z^n$ の具体例としては、例えば、ジ

アルキルアミノ基としてジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基；炭素数1~20のアルコキシ基としてメトキシ基、エトキシ基、*n*-ブトキシ基；炭素数6~20のアリールオキシ基としてフェノキシ基、2, 6-ジメチルフェノキシ基、ナフチルオキシ基；炭素数1~20のアルキル基としてメチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*iso*-プロピル基、*n*-ブチル基、*n*-オクチル基、2-エチルヘキシル基；炭素数6~20のアリール基、アルキルアリール基もしくはアリールアルキル基としてフェニル基、*p*-トリル基、ベンジル基、4-ターシャリーブチルフェニル基、2, 6-ジメチルフェニル基、3, 5-ジメチルフェニル基、2, 4-ジメチルフェニル基、2, 3-ジメチルフェニル基；炭素数1~20のハロゲン置換炭化水素基として

-フルオロフェニル基、3, 5-ジフルオロフェニル基、ペンタクロロフェニル基、3, 4, 5-トリフルオロフェニル基、ペンタフルオロフェニル基、3, 5-ジ(トリフルオロメチル)フェニル基；ハロゲン原子としてF, Cl, Br, I；有機メタロイド基として五メチルアンチモン基、トリメチルシリル基、トリメチルゲルミル基、ジフェニルアルシン基、ジシクロヘキシルアンチモン基、ジフェニル硼素基が挙げられる。

【0019】*R*^a及び*R*^bの置換シクロペンタジエニル基の具体例としては、メチルシクロペンタジエニル基、ブチルシクロペンタジエニル基、ペンタメチルシクロペンタジエニル基等のアルキル基で置換されたものが挙げられる。ここで、アルキル基は通常炭素数が1~6であり、置換されたアルキル基の数は1~5の整数で選ぶことができる。*R*¹⁰の具体例としては、メチル基、エチル基、フェニル基等、*R*¹¹~*R*¹²の具体例としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*n*-ブチル基、イソプロピル基、*n*-オクチル基、イソブチル基、フェニル基、ベンジル基、*p*-トリル基、4-*t*-ブチルフェニル基、2, 6-ジメチルフェニル基、シクロヘキシル基、F, Cl, Br, I等が挙げられる。

【0020】(V), (VI) 式の化合物の中では、*M*³, *M*⁴が硼素であるもの、特に(V) 式の化合物で*M*³が硼素であるものが好ましい。(V), (VI) 式の化合物の中で、具体的には、下記のものを特に好適に使用できる。

(V) 式の化合物

テトラフェニル硼酸トリエチルアンモニウム、テトラフェニル硼酸トリ(*n*-ブチル)アンモニウム、テトラフェニル硼酸トリメチルアンモニウム、テトラ(ペンタフルオロフェニル)硼酸トリエチルアンモニウム、テトラ(ペンタフルオロフェニル)硼酸トリ(*n*-ブチル)アンモニウム、テトラ(ペンタフルオロフェニル)硼酸アニリニウム、テトラ(ペンタフルオロフェニル)硼酸メチルアニリニウム、テトラ(ペンタフルオロフェニル)硼酸ジメチルアニリニウム、テトラ(ペンタフルオロフ

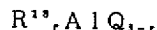
エニル) 硼酸テトラフェニルホスホニウム、テトラ(ペンタフルオロフェニル) 硼酸テトラブチルアンモニウム、テトラ(ペンタフルオロフェニル) 硼酸メチルジフェニルアンモニウム、テトラ(ペンタフルオロフェニル) 硼酸トリフェニルアンモニウム、テトラ(ペンタフルオロフェニル) 硼酸ビリジニウム、テトラ(ペンタフルオロフェニル) 硼酸ジメチル(*m*-ニトロアニリニウム)、テトラ(ペンタフルオロフェニル) 硼酸ジメチル(*p*-ブロモアニリニウム)、テトラ(ペンタフルオロフェニル) 硼酸(*p*-シアノビリジニウム)、テトラ(ペンタフルオロフェニル) 硼酸トリメチルアニリニウム、テトラ(ペンタフルオロフェニル) 硼酸(*N*-メチルビリジニウム)、テトラ(ペンタフルオロフェニル) 硼酸トリメチルスルホニウム、テトラ(ペンタフルオロフェニル) 硼酸(*o*-シアノ-*N*-メチルビリジニウム)、テトラ(ペンタフルオロフェニル) 硼酸ジメチルジフェニルアンモニウム、テトラ(ペンタフルオロフェニル) 硼酸(*p*-シアノ-*N*-ベンジルビリジニウム)、テトラ(ペンタフルオロフェニル) 硼酸メチルトリフェニルアンモニウム、テトラ(3, 5-ジトリフルオロメチルフェニル) 硼酸ジメチルアニリニウム、ヘキサフルオロ硼酸トリエチルアンモニウム、

【0021】(VI) 式の化合物

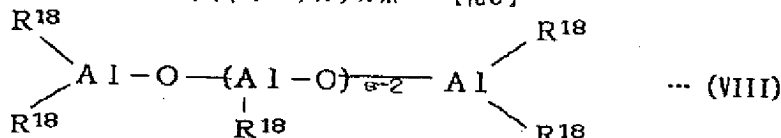
テトラフェニル硼酸フェロセニウム、テトラフェニル硼酸銀、テトラフェニル硼酸トリチル、テトラフェニル硼酸テトラエチルアンモニウム、テトラフェニル硼酸メチルトリ(*n*-ブチル)アンモニウム、テトラフェニル硼酸ベンジルトリ(*n*-ブチル)アンモニウム、テトラフェニル硼酸トリメチルアニリニウム、テトラフェニル硼酸ジメチルジフェニルアンモニウム、テトラフェニル硼酸メチルトリフェニルアンモニウム、テトラフェニル硼酸メチルビリジニウム、テトラフェニル硼酸ベンジルビリジニウム、テトラフェニル硼酸メチル(2-シアノビリジニウム)、テトラフェニル硼酸マンガン(テトラフェニルボルフィリン)、テトラフェニル硼酸トリメチルスルホニウム、テトラフェニル硼酸ベンジルジメチルスルホニウム、テトラ(ペンタフルオロフェニル) 硼酸フェロセニウム、テトラ(ペンタフルオロフェニル) 硼酸デカメチルフェロセニウム、テトラ(ペンタフルオロフェニル) 硼酸アセチルフェロセニウム、テトラ(ペンタフルオロフェニル) 硼酸ホルミルフェロセニウム、テトラ(ペンタフルオロフェニル) 硼酸シアノフェロセニウム、テトラ(ペンタフルオロフェニル) 硼酸銀、テトラ(ペンタフルオロフェニル) 硼酸トリチル、テトラ(ペンタフルオロフェニル) 硼酸リチウム、

【0022】テトラキス(ペンタフルオロフェニル) 硼酸(テトラエチルアンモニウム)、テトラキス(ペンタフルオロフェニル) 硼酸(メチルトリ(*n*-ブチル)アンモニウム)、テトラキス(ペンタフルオロフェニル) 硼酸(ベンジルトリ(*n*-ブチル)アンモニウム)、テ

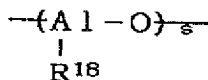
トラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸トリメチルア
ニリニウム、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）硼
酸メチル（4-シアノピリジニウム）、テトラキス（ペ
ンタフルオロフェニル）硼酸ベンジルピリジニウム、テ
トラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸ベンジルジメ
チルスルホニウムテトラフルオロ硼酸銀、ヘキサフルオ
ロ硼素酸銀、ヘキサフルオロアンチモン酸銀、



（ R^{18} は炭素数1~20、好ましくは1~12のアルキ
ル基、アルケニル基、アリール基、アリールアルキル基
等の炭化水素基、Qは水素原子、炭素数1~20のアル
コキシ基又はハロゲン原子を表わす。rは $1 \leq r \leq 3$ の
範囲のものである。）具体的には、トリメチルアルミニ
ウム、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミ
ニウム、ジメチルアルミニウムクロリド、ジエチルアル



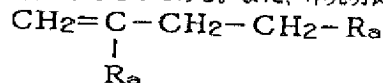
で表わされる鎖状アルミノキサン。（ R^{18} は式（VII）
と同じものを示す。sは重合度を表わし、通常3~50
である。）



で表わされる繰り返し単位を有する環状アルキルアルミ
ノキサン。（ R^{18} は式（VII）と同じものを示す。ま
た、sは重合度を表わし、好ましい繰り返し単位数は3
~50である。）（VII）~（IX）式の化合物の中で好
ましくは（VII）式の化合物で、特に好ましくは（VII）
式の化合物でr=3のもの、なかでもトリメチルアルミ
ニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアル
ミニウムなどのトリアルキルアルミニウムである。

【0026】上記アルミノキサンの製造法としては、ア
ルキルアルミニウムと水などの縮合剤とを接触させる方
法が挙げられるが、その手段に特に限定はなく、公知の
方法に準じて反応させればよい。例えば、①有機アルミ
ニウム化合物を有機溶剤に溶解しておき、これを水と接
触させる方法、②重合時に当初有機アルミニウム化合物
を加えておき、後に水を添加する方法、③金属塩などに
含有されている結晶水、無機物や有機物への吸着水を有
機アルミニウム化合物と反応させる方法、④テトラアル
キルジアルミノキサンにトリアルキルアルミニウムを反
応させ、さらに水を反応させる方法などがある。

【0027】本発明で用いる触媒は、上記（A）成分と
（B）成分とを主成分とするものである。また、本発明☆



※また、（V）、（VI）式以外の化合物、例えばトリ（ペ
ンタフルオロフェニル）硼素、トリ（3,5-ジ（トリ
フルオロメチル）フェニル）硼素、トリフェニル硼素等
も使用可能である。

【0023】（C）成分である有機アルミニウム化合物
としては、下記一般式（VII）、（VIII）又は（IX）で
表わされるものが挙げられる。

…（VII）

※ミニウムクロリド、メチルアルミニウムジクロリド、エ
チルアルミニウムジクロリド、ジメチルアルミニウムフ
ルオリド、ジイソブチルアルミニウムハイドライド、ジ
エチルアルミニウムハイドライド、エチルアルミニウム
セスキクロリド等である。

【0024】

【化5】

★【0025】

【化6】

…（IX）

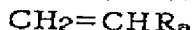
☆で用いる他の触媒は、上記（A）成分と（B）成分と
（C）成分とを主成分とするものである。この場合、
（A）成分と（B）成分との使用条件は限定されない
が、（A）成分：（B）成分の比（モル比）を1：0、
0.1~1：100、特に1：1~1：10とすることが
好ましい。また、使用温度は-100~250℃の範囲
とすることが好ましく、圧力、時間は任意に設定するこ
とができる。また、（C）成分の使用量は、（A）成分
1molに対し通常0~1000mol、好ましくは0
~600molである。（C）成分を用いると活性の向
上を図ることができるが、あまり多いと有機アルミニウ
ム化合物が無駄になる。なお、（A）、（B）成分は予
め接触させ、接触生成物を分離、洗浄して使用してもよ
く、反応系内で接触させて使用してもよい。また、
（C）成分は、（A）成分、（B）成分あるいは（A）
成分と（B）成分との接触生成物と接触させて用いても
よい。接触は、あらかじめ接触させてもよく、反応系内
で接触させてもよい。

【0028】本発明は、上記触媒を用い、前記一般式
【Y】、即ち

【化7】

…【X】

(式[X]中、R'は炭素数3~25の環状炭化水素基を示す。)で表わされる α -オレフィンの二量化反応を*



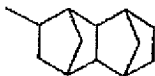
(式[Y]中、R'は一般式[X]と同じものを示す。)で表わされる α -オレフィン二量体を製造する。

【0029】この場合、一般式[X]、[Y]において、R'は炭素数3~25の環状炭化水素基を示している。このような置換基R'の具体例としては、例えばシクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基などの炭素数3~10のシクロアルキル基；2-メチルシクロヘキシル基、3-メチルシクロヘキシル基などの炭素数4~16の置換シクロアルキル基；ノルボルニル基、3-メチルノルボルニル基、3-エチルノルボルニル基、3-フェニルノルボルニル基、3,3-ジメチルノルボルニル基などの炭素数7~20の置換ノルボルニル基；

【化9】



【化10】



などの飽和環状炭化水素基；3-シクロペンチニル基、3-シクロヘキセニル基などの炭素数3~10のシクロアルケニル基；ノルボルネニル基、3-メチルノルボルネニル基、3-エチルノルボルネニル基、3-フェニルノルボルネニル基、3,3-ジメチルノルボルネニル基などの炭素数7~20の置換ノルボルネニル基；シクロペンタジエニル基、ジシクロペンタジエニル基などの不飽和環状炭化水素基等が挙げられる。

【0030】かかる置換基R'を有する一般式[Y]の α -オレフィンとして、具体的には、例えばビニルシクロプロパン；ビニルシクロブタン；ビニルシクロペンタン；ビニルシクロヘキサン；ビニルシクロヘプタン；ビニルシクロオクタン；3-ビニル-1-シクロペンテン；4-ビニル-1-シクロヘキセン；2-ビニルノルボルナン；2-ビニル-3,3-ジメチルノルボルナン；2-ビニル-3-メチルノルボルナン；2-ビニルノルボルネン；2-ビニル-3-メチルノルボルネン；2-ビニル-3,3-ジメチルノルボルネンなどが挙げられる。

【0031】また、本発明で得られる α -オレフィン二量体[X]として、具体的には、例えば2,4-ジシクロプロピル-1-ブテン；2,4-ジシクロブチル-1-ブテン；2,4-ジシクロペンチル-1-ブテン；2,4-ジシクロヘキシル-1-ブテン；2,4-ジシクロヘプチル-1-ブテン；2,4-ジシクロオクチル

*行なうことにより、前記一般式[X]、即ち【化8】

…[Y]

-1-ブテン；2,4-ジシクロペンテニル-1-ブテン；2,4-ジシクロヘキセニル-1-ブテン；2,4-ジノルボルニル-1-ブテン；2,4-ジ(3'-メチルノルボルニル)-1-ブテン；2,4-ジ(3',3'-ジメチルノルボルニル)-1-ブテン；2,4-ジノルボルネニル-1-ブテン；2,4-ジ(3'-メチルノルボルネニル)-1-ブテン；2,4-ジ(3',3'-ジメチルノルボルネニル)-1-ブテンなどが挙げられる。

【0032】本発明において、反応方法は限られず、塊状で行なってもよく、溶媒中に行ってもよく、いずれの方法を用いてもよい。反応条件に関し、反応温度は-100~250℃、特に-50~100℃とすることが好ましい。また、反応原料に対する触媒の使用割合は、原料モノマー/(A)の遷移金属(モル比)および原料モノマー/(B)の化合物(モル比)が1~10⁴、特に100~10³となることが好ましい。さらに、反応時間は通常5分~10時間、反応圧力は常圧~100Kg/cm²G、好ましくは常圧~30Kg/cm²Gである。

【0033】反応溶媒を用いる場合、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼンなどの芳香族炭化水素、シクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサンなどの脂環式炭化水素、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタンなどの脂肪族炭化水素、クロロホルム、ジクロロメタン等のハロゲン化炭化水素等を用いることができる。これらの溶媒は1種を単独で用いてもよく、2種以上のものを組合せてもよい。また、 α -オレフィン等のモノマーを溶媒として用いてもよい。

【0034】

【実施例】次に、実施例により本発明を具体的に示すが、本発明は下記実施例に限定されるものではない。まず、 α -オレフィン二量体の製造に先立ち、下記①、②のようにして触媒成分を調製した。

①テトラ(ペンタフルオロフェニル)硼酸トリエチルアンモニウムの調製

40 ブロモペンタフルオロベンゼン(152mmol)とブチルリチウム(152mmol)より調製したペンタフルオロフェニルリチウムを45mmolの三塩化硼素とヘキサン中で反応させ、トリ(ペンタフルオロフェニル)硼素を白色個体として得た。トリ(ペンタフルオロフェニル)硼素(41mmol)とペンタフルオロフェニルリチウム(41mmol)とを反応させることにより、リチウムテトラ(ペンタフルオロフェニル)硼素を白色個体として単離した。次に、リチウムテトラ(ペンタフルオロフェニル)硼素(16mmol)とトリエチルアミン塩酸塩(16mmol)とを水中で反応させる

ことにより、テトラ（ペンタフルオロフェニル）硼酸トリエチルアンモニウムを白色個体として12.8mmol得た。

【0035】生成物が目的生成物であることは、 ^1H -NMR, ^{13}C -NMRで確認した。

^1H -NMR (THF d_6):

-CH $_3$, 1.31ppm

-CH $_2$ -, 3.27ppm

^{13}C -NMR:

-C $_6\text{F}_5$, 150.7, 147.5, 140.7, 138.7, 137.4, 133.5ppm

-CH $_2$ -, 48.2ppm

-CH $_3$ -, 9.1ppm

【0036】② [Cp $_2$ Fe] [B(C $_6$ F $_5$) $_4$] の合成

(Jolly, W.L. The Synthesis and Characterization of Inorganic Compounds; Prentice-Hall: Englewood Cliffs, NJ, 1970, P487により合成)

フェロセン (3.7g, 20.0mmol) と濃硫酸40mlを室温で1時間反応させると、濃紺溶液が得られた。これを1リットルの水に投入して攪拌し、得られた深青色水溶液をLi [B(C $_6$ F $_5$) $_4$] (13.7g, 20.0mmol: J. Organometal. Chem., 2(1964)245の方法により合成) の水溶液500mlに加えた。落ちてきた淡青色沈殿を濾取し、水500mlで5回洗浄した後減圧乾燥したところ、目的とした生成物（テトラ（ペンタフルオロフェニル）硼酸フェロセニウム）14.7gが得られた。

【0037】実施例1

内容積30mlのガラス製容器に、トルエン5.0ml

及びトリイソブチルアルミニウムをアルミニウム原子として5.0ミリモル加え、次いでこれにジルコニウム化合物としてビス（シクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロライド25マイクロモルを加え、次いで触媒成分の調製①で得られたテトラ（ペンタフルオロフェニル）硼酸トリエチルアンモニウム25マイクロモルを加えた。続いて、 α -オレフィンとしてビニルシクロヘキサン50ミリモルを加え、50℃で4時間反応させた。少量のメタノールで反応を停止し、希塩酸で触媒成分を分解、除去して有機層を濃縮し、溶媒、未反応モノマーを除去して、無色の液体3.58gを得た。ビニルシクロヘキサンの転化率は、65.8%であった。また、ガスクロマトグラフィーによる組成分析によれば、二量体に対する選択率は97%であった。結果を表1に示す。

【0038】実施例2～8

実施例1において、 α -オレフィンの種類及び化合物(A), (B), (C)の種類を表1のようにした以外は、実施例1と同様にして α -オレフィンの二量化を行なった。結果を表1に示す。なお、実施例4で得られた二量体の性状は下記のとおりであった。

・動粘度 40℃	29.20cSt
100℃	5.183cSt
・粘度指数	21
・流動点	-48.1℃
・トラクション係数 (140℃)	0.051
・比重 (15/4℃)	0.9263

【0039】

【表1】

実施例	α -オレフィン	化合物 (A)	化合物 (B)	化合物 (C)	収量 (g)	転化率 (%)	二量体選択率 (%)
1	ビニルシクロヘキサン	Cp_2ZrCl_2	$[\text{Et}_3\text{NH}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$	$(i\text{-Bu})_3\text{Al}$	3.58	65.8	97.0
2	ビニルシクロペンタン	Cp_2ZrCl_2	$[\text{Cp}_2\text{Fe}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$	$(i\text{-Bu})_3\text{Al}$	4.17	87.0	90.0
3	ビニルシクロオクタン	Cp_2ZrCl_2	$[\text{Cp}_2\text{Fe}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$	$(i\text{-Bu})_3\text{Al}$	6.18	87.3	96.0
4	ビニルノルボルナン	Cp_2ZrCl_2	$[\text{Cp}_2\text{Fe}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$	$(i\text{-Bu})_3\text{Al}$	2.91	47.6	92.0
5	ビニルシクロヘキサン	Cp_2ZrMe_2	$[\text{Cp}_2\text{Fe}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$	$(i\text{-Bu})_3\text{Al}$	3.62	69.1	92.3
6	ビニルシクロヘキサン	Cp_2ZrCl_2	$[\text{Cp}_2\text{Fe}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$	$(i\text{-Bu})_3\text{Al}$	1.74	35.4	95.7
7	1-オクテン	Cp_2ZrCl_2	$[\text{Cp}_2\text{Fe}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$	Me_3Al	3.81	71.6	51.4
8	ビニルシクロヘキサン	Cp_2ZrMe_2	$[\text{Et}_3\text{NH}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$	$(i\text{-Bu})_3\text{Al}$	0.56	9.8	95.3

【0040】参考例1

(1) メチルアルミノキサン調整

アルゴン置換した内容積1000mlのガラス製容器に、硫酸銅5水和物 ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) 74g (0.30モル)、トルエン500ml及びトリメチルアルミニウム74ml (0.78モル)を入れ、20℃で30時間反応させた。反応終了後、固体部分を濾別

し、濾液をそのまま触媒溶液とした。

(2) ビニルシクロヘキサンの二量化

内容積30mlのガラス製容器に、トルエン5.0ml及び上記(1)で得られたメチルアルミノキサンをアルミニウム原子として5.0ミリモル加え、次いでこれにジルコニウム化合物としてビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロライドを25マイクロモル加え

た。続いて、 α -オレフィンとしてビニルシクロヘキサンを50ミリモル加え、50℃で4時間反応させた。少量のメタノールで反応を停止し、希塩酸で触媒成分を分解、除去し、有機層を濃縮して、無色の液体1.35gを得た。ビニルシクロヘキサンの転化率は、24.5%であった。また、ガスクロマトグラフィーによる組成分析によれば、二量体に対する選択率は93%であった。

【0041】参考例2

実施例4で得られたビニルノルボルナンの二量体200gを内容積1リットルのオートクレーブに入れ、水素化用ニッケル触媒(日揮化学(株)製、N-113触媒)20gを添加して、反応温度200℃、水素圧50kg/cm²Gにおいて水素化处理した、反応終了後、触媒を除去し、軽質分をストリッピングして、分析を行なった結果、水素化率は99.9%以上であり、この水素化*

*生成物は1,3-ジノルボルニルブタンであることが確認された。このものの性状は次のとおりであった。

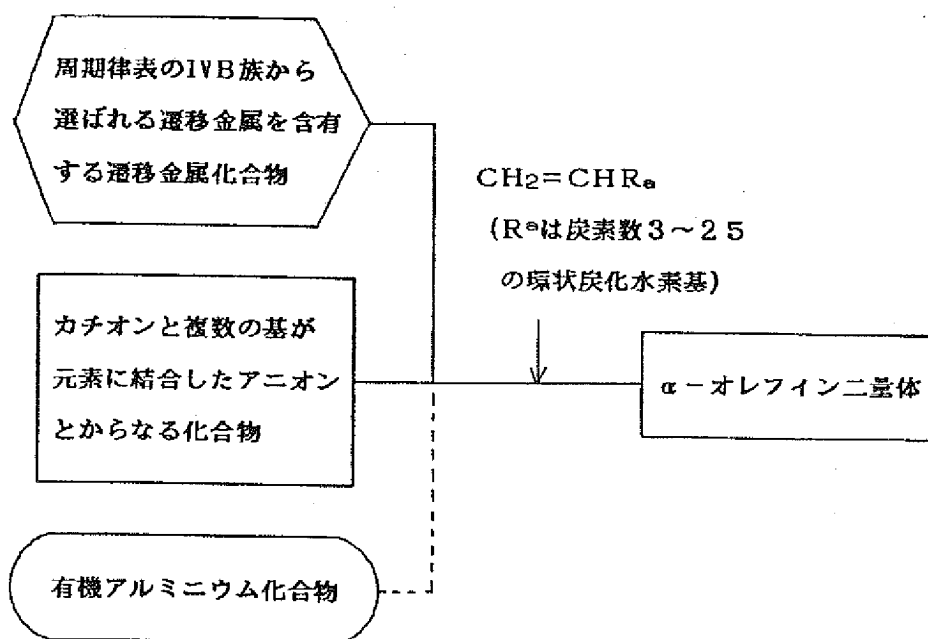
・動粘度 40℃	29.20cSt
100℃	5.183cSt
・粘度指数	21
・流動点	-48.1℃
・トラクション係数(140℃)	0.051
・比重(15/4℃)	0.9263

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、一般式[X]で表わされる α -オレフィン二量体を、高活性触媒を用い、収率良く、しかも高選択率で、安価に効率よく製造することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の触媒及び重合方法を示すフローチャートである。

【図1】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.³

C07C 13/39
13/44
13/48
13/66

// C07B 61/00

識別記号

庁内整理番号

8619-4H
8619-4H
8619-4H
8619-4H

F I

技術表示箇所

300